

渡辺学園の可燃ゴミ焼却灰の組成と性質

秋山 堯

(平成7年9月30日受理)

Constituents and Properties of Ashes from Combustible Refuse in Watanabe Gakuen

Takashi AKIYAMA

(Received September 30, 1995)

1. 前がき

著者は既に、産業廃棄物の利用を目的として、鉄鋼、非鉄金属およびこれらの合金の製造の際に排出する各種の鉱さいの鉱物組成と性質について調べ、それぞれの鉱さいの利用方法について提言した¹⁾。また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系の焼成物の鉱物組成も調べた²⁾。さらに、中国の石炭灰の組成を調べ、これを有効に利用するための改質法について報告した³⁾。

今回は、主として都市ゴミを対象として $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の鉱物組成を調べた。すなわち、本学園の可燃ゴミ焼却灰およびこれと比較のために近郊都市の一般ゴミ焼却灰を用い、これらの化学組成と鉱物組成を調べ、さらにこれらを800~1300°Cの高温に加熱した場合の鉱物組成の変化も調べた。

これらの試験を通して、可燃ゴミからプラスチック類を分別した場合と分別しない場合とでは焼却灰の鉱物組成に明らかに差があることが示された。さらに、800~1300°Cの種々の温度に加熱する際に、鉱物間にさまざまな反応が進行して鉱物組成が顕著に変化することが見出された。

2. 実験

2.1 供試試料

本学園の可燃ゴミ焼却灰を1993年1月から12月にわたって毎月1回ずつ採取し、100°Cで2hr乾燥後、ステンレス製フルイでふるい分けし、20メッシュ以下の細粉を試料として用いた。近郊都市の焼却灰も同様に処理して試料とした。

一部の試験では、これらの試料をアルミナルツボ中で800~1300°Cに加熱したものも使用した。

2.2 化学分析

焼却灰は酸には完全に溶解しないので、試料0.5gに対して炭酸カリウム、硝酸カリウムおよび水酸化カリウムをそれぞれ1g、1gおよび3gの割合に加え、ニッケルルツボを用いて約700°Cで1hrアルカリ溶解した。アルカリ溶融後に6mol-塩酸30mlを加えて溶解させた後No.5ろ紙を用いてろ過し、そのろ液をシリカ、鉄、アルミニウム、カルシウムおよびマグネシウムの分析に供した。

2.3 鉱物の同定と定量

リガク(株)製ガイガーフレックスで、銅対陰極、ニッケルフィルターを用い、30kV、20mAでカウントレンジ1000cps、紙送り速度1cm/min、ゴニオメーター回転速度1°/minで自動記録し、予め作成した標準合成鉱物のX線回折データに基づいて同定を行った。鉱物の定量分析は、内部標準としてスピネルを用いる方法⁴⁾および α -クリストパライトを用いる方法⁵⁾で行った。

2.4 加熱重量変化(TG)

加熱重量変化の測定は、浜田電機(株)製の石英スプリングを用いて昇温速度5°C/minで室温から1000°Cまで加熱し、それぞれの温度における原料を求める方法で行った。

2.5 pHの測定

試料1gを水100ml中に懸濁させた液のpHをHanna社製のpHメーターで測定した。

3. 結果および考察

3.1 化学組成

各試料について化学分析を行った結果を表1に示す。

表1 供試試料の主要な化学成分

試料記号		化学組成					灼熱* 減量	モル比 (Ca+Mg)/SiO ₂
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO		
A	分析値(%)	29.17	3.10	27.89	15.27	6.36	13.99	0.89
	モル比	1.00	0.04	0.56	0.56	0.33		
B	分析値(%)	36.60	1.30	24.64	16.07	9.90	12.01	0.87
	モル比	1.00	0.01	0.40	0.47	0.40		
C	分析値(%)	32.83	2.04	18.37	16.17	9.52	17.14	0.96
	モル比	1.00	0.03	0.33	0.53	0.43		
D	分析値(%)	31.63	1.98	17.85	16.55	10.60	17.47	1.06
	モル比	1.00	0.02	0.33	0.56	0.50		
E	分析値(%)	30.16	2.21	19.88	18.17	9.17	16.65	1.10
	モル比	1.00	0.03	0.39	0.65	0.45		
F	分析値(%)	36.51	2.51	22.58	15.22	5.31	12.88	0.67
	モル比	1.00	0.03	0.37	0.45	0.22		
G	分析値(%)	27.65	1.25	23.78	18.14	7.70	17.81	1.12
	モル比	1.00	0.01	0.51	0.70	0.42		
H	分析値(%)	34.89	1.88	16.98	12.39	15.11	14.65	1.02
	モル比	1.00	0.02	0.29	0.38	0.64		
I	分析値(%)	29.96	2.22	19.93	15.19	10.81	19.12	1.08
	モル比	1.00	0.03	0.39	0.54	0.54		
J	分析値(%)	30.15	1.25	23.79	16.59	9.24	15.83	1.04
	モル比	1.00	0.02	0.46	0.59	0.45		
K	分析値(%)	31.65	2.14	19.27	17.47	8.98	15.38	1.01
	モル比	1.00	0.02	0.36	0.59	0.42		
L	分析値(%)	32.62	4.10	23.27	15.80	7.91	11.43	0.88
	モル比	1.00	0.05	0.42	0.52	0.36		
X	分析値(%)	30.84	4.25	24.06	17.20	3.16	5.53	0.76
	モル比	1.00	0.05	0.46	0.60	0.16		
Y	分析値(%)	34.36	4.92	20.48	17.39	3.47	4.97	0.69
	モル比	1.00	0.05	0.35	0.54	0.15		
Z	分析値(%)	44.00	3.22	18.21	16.62	2.80	0.81	0.49
	モル比	1.00	0.03	0.24	0.40	0.09		

* 1000°C で 1hr 加熱した場合の減量

表中には各成分のモル比も示した。また、塩基度の指標として (Ca+Mg)O/SiO₂ モル比の値も示してある。

表中で、試料A～Lは1993年1月から12月の所定の日時に採取した本学園の焼却灰である。いずれの試料でも酸性成分のシリカの含有量が27～37%で、両性成分のアルミニウムが17～28%でこれに次ぎ、塩基性成分のカルシウムとマグネシウムはそれぞれ12～18%、5～15%であった。鉄の含有量は1～4%でかなり少ない。各成分ともに採取月によって含有量にかなりのバラツキが認められたが、これは焼却物(可燃ゴミ)が一様でないことによる。

本学園の焼却灰はいずれの場合も灼熱減量が10%を超えているが、これは焼却温度が300～400°Cでかなり低いことによると考えられる。すなわち、後述のように焼却中にタルクMg₃(OH)₂Si₄O₁₀、炭酸カルシウムCaCO₃、粘土(主成分: Al₂Si₂O₇・2H₂O)などがほとんど分解せずに焼却灰中に残存しているためと思われる。

試料XとYは近郊都市の焼却灰で、シリカやアルミニウムは本学園のものと同程度であるが、鉄とカルシウムがやや多く、マグネシウムがかなり少ない。灼熱減量は著しく少ない。

試料Zは試料Xと同じ焼却炉の内壁融着物で、試料Xにくらべてシリカの含有量が著しく多く、アルミニウムがかなり少なく、カルシウムとマグネシウムもやや少なくなっており、シリカが多くなると融解し易いことを示している。

表2 有害物質の測定値*

物質	測定値(mg/l)	測定方法
アルキル水銀	不検出	昭和46環境庁告示第59号付表4
総水銀	0.0005以下	同上第59号付表3
カドミウム	0.01以下	J I S K0102 55.2
鉛	0.01以下	J I S K0102 54.3
有機リン	0.1以下	昭和49環境庁告示第64号付表1
六価クロム	0.04以下	J I S K0102 65.2.1
ヒ素	0.01以下	J I S K0102 61.2
シアン	0.1以下	J I S K0102 38.3
P C B	0.0005以下	昭和46環境庁告示第59号付表5
トリクロロエチレン	0.002以下	J I S K0125 5.5
テトラクロロエチレン	0.001以下	J I S K0125 5.5
セレン	0.01以下	J I S K0102 67.2

*昭和48年度環境庁告示第13号の1に基づいて、高見沢分析化学研究所が測定したもの

なお、有害物質については、表2に示すように、いずれの試料についても環境庁告示やJ I Sの基準以下であった。

3.2 鉱物組成

表1に示す各種焼却灰中の含有鉱物についてX線定量分析を行った結果を表3に示す。

表3で、本学園の焼却灰A～Lではいずれの場合もかなりの量のタルクと炭酸カルシウムを含み、さらに少量のドロマイトCaMg(CO₃)₂、無水石コウCaSO₄、石英SiO₂およびゲーレナイトCa₂Al₂SiO₇も含むことが認められた。これらの鉱物は、主としてプラスチック製品の耐熱性、耐ブロッキング性、寸法安定性などの向上のために使用されている充填剤である⁶⁾。また、平滑度や光沢度などの紙の光学的性質および印刷適正を向上させるために炭酸カルシウム、タルク、粘土などが填料として紙にも抄きこまれている⁶⁾。

本学園では可燃ゴミと不燃ゴミとに二分別し、プラスチック類は可燃ゴミとして焼却しているが、焼却炉(新星式A Y H 3型)の性能上バッチ燃焼式で300～400°Cの低温で操作しており、上述のプラスチック充填剤や紙の

表3 各種焼却灰中の含有鉱物(%)*

	A	B	C	D	E	F
CaCO ₃	21	22	22	22	24	20
CaMg(CO ₃) ₂	3	3	3	3	4	2
CaSO ₄	2	2	2	2	2	3
Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	12	12	19	24	18	8
SiO ₂	2	2	3	2	3	3
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1	3	1	2	2	1
計	41	44	50	55	53	37

	G	H	I	J	K	L
CaCO ₃	23	16	20	22	23	22
CaMg(CO ₃) ₂	2	5	3	2	3	3
CaSO ₄	3	3	3	3	3	3
Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	13	26	23	17	17	13
SiO ₂	3	5	3	3	4	2
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1	1	1	1	2	1
計	45	56	53	48	52	44

	X	Y	Z
CaCO ₃	6	8	-
CaMg(CO ₃) ₂	1	-	-
CaSO ₄	4	-	-
SiO ₂	6	7	2
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	10	13	5
Ca(OH) ₂	4	-	-
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10	26	-
計	41	54	7

* これらの結晶性鉱物以外に無定形のものを含む

填料は分解せずに焼却灰中に残存する。

他方、近郊都市ではゴミが下記のように分別収集されており、一般の焼却灰中にプラスチック充填剤が残存する可能性は少ない。実際に、マグネシウムの含有量は本学園の焼却灰にくらべてかなり低い(表1参照)。試料XとY中に少量の炭酸カルシウムやドロマイトが認められるが、これは主としてゴミ収集用の紙袋中の充填剤や紙くずの填料に由来すると考えられる。

- a. 可燃ゴミ: 台所生ゴミ 紙くず 木くず など
- b. 不燃ゴミ: プラスチックビン(除PETボトル)
発泡スチロール 食品トレー セトモノ
スーパー袋 ガラスくず 安全カミ
ソリ など
- c. 粗大ゴミ
- d. 有害ゴミ: 乾電池 体温計
- e. 資源ゴミ: 紙類 ボロ PETボトル 空缶
空きビン など

近郊都市では一般に連続燃焼式焼却炉を用いて850℃

付近で操業しており、部分的には1000℃付近に達する場合もあるので、焼却炉内で種々の反応が進行し、試料XとY中にゲーレンナイトやアノーサイトCaAl₂Si₂O₈がかなり認められた。試料X中には水酸化カルシウムCa(OH)₂も認められたが、これは炭酸カルシウムの一部が分解して生じた酸化カルシウムが燃さいの消火過程で水と反応して生成したと思われる。焼却炉内壁融着物の試料Zは石英SiO₂とゲーレンナイトがわずかに認められる程度で、大部分が無定形からなることが示された。

3.3 加熱変化

上述の分析の結果、焼却灰中の鉱物は焼却温度によって大きく影響されることがわかったので、本学園の焼却灰のうち、(Ca+Mg)O/SiO₂モル比1付近のもの(試料K)を用いて800~1300℃の種々の温度に加熱した場合の鉱物組成の変化をX線回折で調べた。得られた結果を表4に示す。

表4 加熱による鉱物組成の変化*

温度(°C)	温度(°C)						
	加熱前	800	900	1000	1100	1200	1300
CaCO ₃	23	-	-	-	-	-	-
CaMg(CO ₃) ₂	3	1	-	-	-	-	-
CaSO ₄	3	5	5	5	2	1	1
Mg ₃ (OH) ₂ Si ₄ O ₁₀	17	2	-	-	-	-	-
SiO ₂	4	4	3	2	2	1	1
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	2	2	17	39	28	26	-
MgSiO ₃	-	29	32	2	-	-	-
CaMgSi ₂ O ₆	-	-	-	-	17	32	62
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-	13	29	46	27	30	29
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-	-	-	-	-	-	2
計	52	56	86	94	76	90	95

*表1・表3中の試料Kを使用

本学園の焼却灰(試料K)は、大半は無定形(主体がカオリン系粘土)であるが、結晶性鉱物としては主として炭酸カルシウムとタルクを含み、さらに少量のドロマイト、無水石こう、石英およびゲーレンナイトを含んでいる(表3、表4参照)。これを100℃以上に加熱すると、徐々に脱水して重量が減少し、600℃付近からは二酸化炭素が発生して急激に重量が減少した(図1参照)。炭酸カルシウムとドロマイトの分解温度はそれぞれ900℃、730~760℃であり⁶⁾、タルクの脱水分解温度は図1に示すように870℃付近であるが、共存物質の影響でこれらの分解が600℃付近から生じることを示している。800℃付近に加熱するとドロマイトとタルクがわずかに残存する程度で炭酸カルシウムはほぼ完全に分解し、新たにエンスタタイトMgSiO₃とアノーサイトが生成した(表

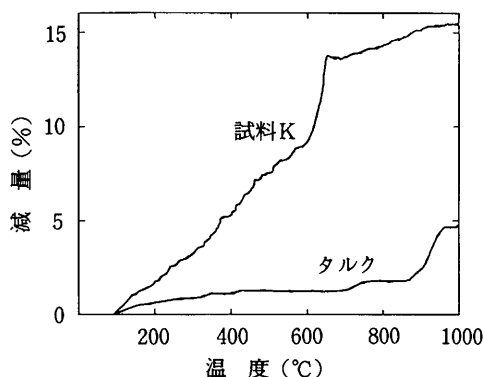
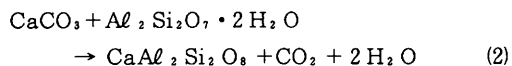
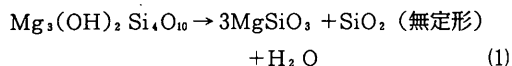
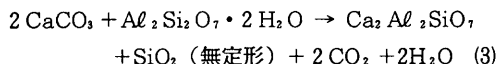


図1 焼却灰(試料K)およびタルクの加熱重量変化*
*昇温速度: 5°C/min

4参照). エンスタタイトはタルクの分解によって、アノーサイトは主として炭酸カルシウムと無定形の粘土との反応によってそれぞれ生成すると考えられる(次式(1), (2)参照).



900°Cになると、(2)式の反応がよりいっそう進行し、さらに次式(3)に示すように新たにゲーレナイトが生成した。この際、一部にケイ酸カルシウム(無定形)も生成すると考えられる。



1000°C~1200°Cではエンスタタイトが消失してジオプサイドCaMgSi₂O₆が生成した(式(4)参照)。



1300°Cではほぼ完全に融解し、これを徐冷するとジオプサイドのアノーサイトを主体とする組成に変わった。

3.3 焼却灰のpH

試料1gを水100ml中に懸濁させた液のpHを測定した結果を図2に示す。

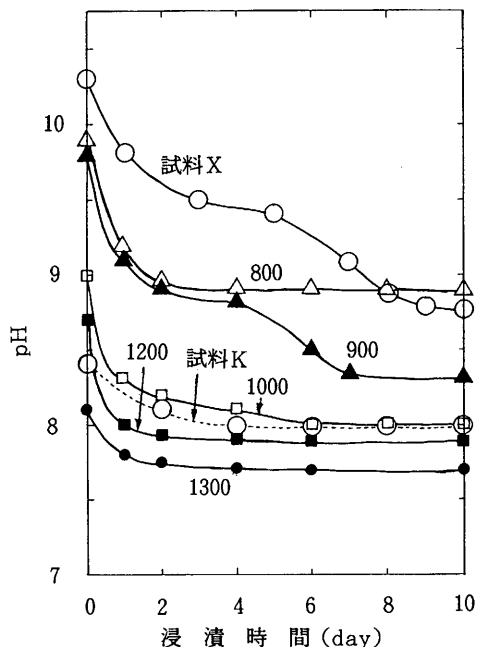


図2 焼却灰(試料K)およびこれを種々の温度に加熱したもののpHの変化*

*各試料1gを水100ml中に懸濁させた液のpH比較のために近郊都市の焼却灰(試料K)のpHの変化も示した。

いずれの焼却灰のpHも、水中に懸濁させた直後は比較的高く、浸漬中に徐々に低下し、8~10日でほぼ一定になった。本学園の焼却灰(試料K)のpHは8~8.5で比較的低く、これを800~900°Cに加熱すると9~10に増加することが認められ、炭酸カルシウムやドロマイトの分解はpH値を高めることが示された。近郊都市の焼却灰の試料Xは本学園の焼却灰の900°C加熱物と類似のpH変化を示した。試料Yも試料Xとほぼ同じpH値を示した。なお、近郊都市の焼却灰は本学園のものにくらべてpHが高いが、これはナトリウムの含有量がやや多いためであろう。

1000~1200°C加熱物のpHは加熱前(試料K)程度にかなり低下し、1300°C融解物のpHはさらに低下して7.7~8になった。近郊都市の焼却灰XやYを1300°Cで融解した場合も同程度にpHが低下した。

4. 要約

本学園の可燃ゴミ焼却灰およびこれと比較のために近

郊都市の一般ゴミ焼却灰を用いて、化学組成と鉱物組成を調べ、さらに800~1300℃の種々の温度に加熱した場合の鉱物組成の変化を調べた結果は下記のように要約される。

- 1) 本学園の焼却灰は酸性成分のシリカの含有量が27~37%で、両性成分のアルミニウムが17~28%でこれに次ぎ、塩基性成分のカルシウムとマグネシウムはそれぞれ12~18%、5~15%であった。鉄の含有量はかなり少なかった。各成分ともに試料の採取月によってかなりのバラツキがあり、焼却物(可燃ゴミ)が一様でないことを示した。
- 2) 本学園の焼却炉はバッチ燃焼式で300~400℃の低温で操作されており、焼却灰中にタルク、炭酸カルシウム、粘土などが分解せずに残存した。一方、近郊都市では連続燃焼式焼却炉を用いて850℃付近で操業しているために、これらの物質の多くは分解し、一部にゲーレンナイトやアノーサイトが生成している。
- 3) 本学園の焼却灰を100℃以上に加熱すると徐々に脱水して重量が減少し、600℃付近からは共存物質の影響でタルクや炭酸カルシウムも分解するので著しく重量が減少した。
- 4) 本学園の焼却灰を800℃付近に加熱するとタルクが分解してエンスタタイトが生成し、炭酸カルシウムと粘土との反応でアノーサイトが生成した。900℃付近になるとゲーレンナイトも生成した。1000~1200℃ではエンスタタイトが消失してジオプサイドが生成した。1300℃ではほぼ完全に融解し、これを徐冷するとジオプサイドとアノーサイトを主体とする鉱物組成に変わった。
- 5) いずれの焼却灰のpHも、水中に懸濁させた直後は比較的高く、浸漬中に徐々に低下し、8~10日でほぼ一定になった。本学園の焼却灰のpHは8~8.5で比較的低いが、これを800~900℃に加熱すると9~10に上昇し、近郊都市の焼却灰と類似のpH変化を示した。1000~1200℃加熱物のpHは加熱前のものの焼却灰程度に低下し、1300℃融解物のpHはさらに低下して7.7~8になった。(本報告の一部は1995年8月31日に中国四川省化学化工学会の招待講演の際に発表した)

謝辞：焼却灰試料の採取にあたってご協力いただいた本学園総務部総務課の皆さんに厚く謝意を表す。

文 献

- 1) 秋山 堯：農水省肥検回報, 37, 11 (1984)
- 2) 秋山 堯：積田和枝・和田陽子：日土肥, 63, 658 (1992)
- 3) 秋山 堯：“中国石炭灰からつくったケイ酸アルミニウムカリウムの組成と性質”，中国四川省化学化工学会招待講演(1995年8月)
- 4) 安藤淳平・秋山 堯：分析化学, 13, 717 (1964)
- 5) T. Akiyama: “Chem. Prod. Mixed Fert.”, P.157, Jariphos (1986)
- 6) 日本化学会：“化学便覧”，応用編Ⅱ, P.1162, 丸善(1986)
- 7) 日本化学会：“化学便覧”，基礎編Ⅰ, P.I-133, 丸善(1993)

Abstract

A study was made by chemical and X-ray diffraction methods of quantitative analysis to clarify the mineral composition and chemical properties of ashes from combustible refuse in Watanabe-Gakuen.

It was significantly indicated that most of talc, calcium carbonate, clay, etc., which were derived from additives to plastic and paper products, remained in the ashes without their decomposition because of burning the refuse at low temperature of 300 to 400°C; those in the ashes from normal municipal combustion furnace were nearly decomposed during burning at about 850°C to form partially gehlenite and anorthite.

On calcining the Watanabe-Gakuen's ashes, talc was decomposed at about 600 to 800°C to form enstatite. Calcium carbonate was reacted with clay to form anorthite at about 800°C, and gehlenite and calcium silicate at about 900°C, respectively. At 1000 to 1200°C, enstatite was reacted with calcium silicate to form diopside. At 1300°C, the ashes were nearly molten; annealing of it crystallized diopside and anorthite as major mineral phases.

Decomposition of calcium carbonate increased pH of ashes-suspending water. Formation of diopside and anorthite decreased the pH.